

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-214116

(43)Date of publication of application : 29.07.2004

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 10/40

(21)Application number : 2003-001748

(71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE OF
ADVANCED INDUSTRIAL &
TECHNOLOGY

(22)Date of filing : 08.01.2003

(72)Inventor : HONMA ITARU
HIBINO MITSUHIRO
SHU GOCHIN

(54) HIGH POWER TYPE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new electrode active material with which a high-speed charging and discharging that cannot be realized in a conventional lithium secondary battery, namely to charge and discharge the active material in the time scale of one second to one minute is possible by synthesizing a mesoporous structural material in which a heteropolyacid arranges an electrode active material in self-organizing manner, and provide the high performance secondary battery in which the high speed charging and discharging are possible using the material having a gigantic specific surface area.

SOLUTION: This secondary battery is constituted of the electrodes composed of heteropolyacid particles in which solid heteropolyacid that is a partial salt of the heteropolyacid made of noble metal and/or transition metal having a molecular weight 800-10,000 and/or an aggregate of the solid heteropolyacid is solidified.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-214116

(P2004-214116A)

(43) 公開日 平成16年7月29日 (2004.7.29)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/58	H O 1 M 4/58	5 H O 2 9
H O 1 M 4/02	H O 1 M 4/02	C
H O 1 M 4/04	H O 1 M 4/04	A
H O 1 M 10/40	H O 1 M 10/40	A
	H O 1 M 10/40	Z
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 11 頁)		
(21) 出願番号	特願2003-1748 (P2003-1748)	(71) 出願人 301021533
(22) 出願日	平成15年1月8日 (2003.1.8)	独立行政法人産業技術総合研究所
		東京都千代田区霞が関1-3-1
		(72) 発明者 本間 格
		茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法
		人産業技術総合研究所つくばセンター内
		(72) 発明者 日比野 光宏
		茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法
		人産業技術総合研究所つくばセンター内
		(72) 発明者 周 豪俱
		茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法
		人産業技術総合研究所つくばセンター内
		Fターム (参考) 5H029 AJ03 AK03 AL12 AM03 AM07
		CJ02 CJ08 DJ09 DJ16 DJ17
		EJ14 HJ00 HJ02 HJ03 HJ06
		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高パワー型二次電池

(57) 【要約】

【課題】従来のリチウム二次電池では実現しない高速充放電、すなわち1秒から1分の時間スケールで活物質を充放電することが可能な新しい電極活物質をヘテロポリ酸が自己組織的に配列したメソポーラス構造材料を合成することにより提供する。巨大な比表面積を有するこれらこの物質を用いて高速充放電が可能な高性能二次電池を提供する。

【解決手段】貴金属及び／又は遷移金属からなる分子量800-10000のヘテロポリ酸の部分塩である固体ヘテロポリ酸及び／または当該固体ヘテロポリ酸の集合体が凝固した固体ヘテロポリ酸粒子からなる電極で構成された二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

貴金属及び／又は遷移金属からなる分子量 800 - 10000 のヘテロポリ酸の部分塩である固体ヘテロポリ酸及び／または当該固体ヘテロポリ酸の集合体が凝固した固体ヘテロポリ酸粒子からなる電極で構成された二次電池。

【請求項 2】

貴金属が Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au から選ばれる少なくとも 1 種であり、遷移金属が Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ta, W, から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 に記載された固体ヘテロポリ酸粒子からなる電極で構成された二次電池。 10

【請求項 3】

部分塩が、アルカリ金属若しくはアルカリ土類との部分塩、有機アンモニウムイオンとの部分塩、又は一般カチオン（陽イオン）との塩形成により水に不溶化した部分塩である請求項 1 又は請求項 2 に記載された固体ヘテロポリ酸粒子からなる電極で構成された二次電池。

【請求項 4】

固体ヘテロポリ酸及び／または当該固体ヘテロポリ酸の集合体が凝固した固体ヘテロポリ酸粒子において、当該粒子が 3 nm 以上の孔径を有する空隙を含み、且つ比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である請求項 1 ないし請求項 3 のいずれかひとつに記載された固体ヘテロポリ酸粒子からなる電極で構成された二次電池。 20

【請求項 5】

固体ヘテロポリ酸及び／または当該固体ヘテロポリ酸の集合体が凝固した固体ヘテロポリ酸粒子において、当該粒子が 3 nm ~ 20 nm 範囲で周期的に配列、結合した構造を有する粒子である請求項 1 ないし請求項 4 のいずれかひとつに記載された固体ヘテロポリ酸粒子からなる電極で構成された二次電池。

【請求項 6】

固体ヘテロポリ酸及び／またはそれらの集合体が凝固した固体ヘテロポリ酸粒子において、当該粒子が 3 nm ~ 20 nm 範囲で周期的に配列、結合した構造を有する粒子であって、且つ 3 nm 以上の孔径を有する空隙が周期的に連結し、またヘテロポリ酸がこれらの空隙を取り囲む構造を有する請求項 1 ないし請求項 5 のいずれかひとつに記載された固体ヘテロポリ酸粒子からなる電極で構成された請求項 1 に記載された二次電池。 30

【請求項 7】

ヘテロポリ酸がケギン構造、アンダーソン構造、ドーソン構造のいずれか一つである請求項 1 ないし請求項 6 のいずれかひとつに記載された固体ヘテロポリ酸粒子からなる電極で構成された二次電池。

【請求項 8】

3 nm ~ 20 nm 範囲で周期的に配列、結合した構造を有する粒子が、固体ヘテロポリ酸と分子テンプレートとを溶液中にて混合し、分離、乾燥あるいは基板上にキャスト製膜した後、乾燥、焼成することにより形成される粒子あるいは薄膜を用いた電極で構成された請求項 5 又は請求項 6 に記載された固体ヘテロポリ酸粒子からなる電極で構成された二次電池。 40

【請求項 9】

請求項 8 記載の分子テンプレートが、親水基のブロックコポリマーと疎水基のブロックコポリマーが共重合したものである請求項 7 に記載された固体ヘテロポリ酸粒子からなる電極で構成された二次電池。

【請求項 10】

電解液イオンとしてプロトン、リチウムイオン、マグネシウムイオン、カリウムイオン、ナトリウムイオン、カルシウムイオン、バリウムイオン、イットリウムイオン、ランタンイオン、アンモニウムイオン、有機アンモニウムイオンから選ばれる 1 種若しくは 2 種以 50

上を用いることを特徴とする請求項1ないし請求項9のいずれかひとつに記載した固体ヘテロポリ酸粒子からなる電極で構成された二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、新しい電極材料を備えた二次電池に関し、さらに詳しくは、固体ヘテロポリ酸及び／またはそれらの集合体が凝固した固体ヘテロポリ酸粒子を電荷の蓄積・放出材として用いたことを特徴とする高パワー型の高性能二次電池を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】

高パワー型の蓄電機器として炭素繊維電極を用いた電気二重層キャパシタ（EDLC）が既に製品化されている。しかしながら充放電速度は大きい、エネルギー密度は極めて小さく、エネルギーおよび出力密度はそれぞれ1Wh/kgおよび1kW/kg程度に留まり、用途は時計やメモリーバックアップ電源などに限られている。他方、負荷平準化などの電力システムや電気自動車のエネルギー回生などへの応用を想定した場合には、約1桁におよぶエネルギー密度と出力密度の向上が要求される。

これを実現するためには、EDLCそのものの性能を向上させるというアプローチのほか、エネルギー密度的に圧倒的に有利な電気化学反応（faradaic process）に伴う擬似容量を積極的に利用しようとするコンセプトがある。

すなわち、電気化学的活性物質の表面に存在する擬似容量（Pseudo-capacitance）は電気化学反応を伴う電気二重層容量、つまり電気化学二重層（Electrochemical Double Layer）であるため速い充放電速度を有しているだけでなく、巨大なエネルギー貯蔵容量も有しているのが特長である。また、これらの電気化学反応を伴う電気二重層のコンセプトは活物質表面の電気化学反応により生じる巨大な擬似容量メカニズムを利用した超高速充放電出来る2次電池であり、理論上、高エネルギー密度と高パワー密度を兼ね備えた電池が実現される。これらは電気化学キャパシタともスーパーキャパシタ（Supercapacitor）とも呼ばれており、2次電池とコンデンサの中間的な性能の蓄電機器である。

【0003】

本発明の固体ヘテロポリ酸及び／またはそれらの集合体が凝固した固体ヘテロポリ酸粒子を用いる電極で構成された二次電池性能は、図1にラゴプロットに示すように、従来にない領域のものを目指した。

これらの蓄電機器は現在主流のリチウム2次電池と比べると高パワーであり、コンデンサや炭素系のキャパシタと比べると高エネルギー密度であることを特徴とする。たとえば将来重要な技術になると思われる電気自動車のエネルギー回生を考えた場合は30Wh/kg、3kW/kg程度のエネルギー密度とパワー密度を兼ね備えた大容量型キャパシタが必要とされている。

また、キャパシタとして高速の充放電を良好なサイクル特性を有しながら実現しないと産業用途には使用出来ない。

従来の蓄電池、あるいは近年主流になっているリチウム2次電池はリチウムイオンが活物質の固体内部にインターカレーションすることにより起電反応を生じ活物質構成元素の酸化還元容量を用いることにより高いエネルギー密度を実現している。

しかしながら固体内部でのリチウムイオンのインターカレーションはイオン拡散により生じ極めて遅い過程である。従って、従来の2次電池では充放電に相当の時間が必要であり、高速の充放電は不可能である。

これにより従来型の2次電池を電気自動車のエネルギー回生や負荷平準化や瞬低対策に用いることは出来ない。また、他の高パワー密度が要求される電力機器には用いることが出来ない。

また、リチウムイオンの活物質内濃度が上昇することにより活物質の結晶構造の変化や各種格子欠陥の増大など不可逆的な変化が生じ、これは充放電サイクルにおける容量低下や電

10

20

30

40

50

位効果、内部抵抗の増大など様々なサイクル特性の劣化の原因となる。

【0004】

他方、インターカレーションメカニズムを用いない電気二重層キャパシタは比表面積の大きな分極性電極、たとえば、高比表面積カーボンなどの表面にイオンが物理的に吸着し固液界面に静電的に電気二重層を形成することにより蓄電できる。

したがってこれらの表面イオンの吸脱着により蓄電しているため、極めて速い時間で充放電が可能である。これは高パワー密度で充放電できることを可能にしている。

しかしながら、イオン吸着だけによる蓄電容量は小さく、たとえば、2次電池の百分の1以下である。

これを改善するため大きな比表面積のカーボン電極を用いて高容量化が図られているが、その容量も約100F/g程度に制限されている。また極めて大きい比表面積、たとえば、2000m²/g以上のカーボン電極を用いた場合では一部の孔にイオンが吸着できず、すべての表面が二重層容量に寄与するのではなく電極の表面積と容量が比例しなくなる。

このような対照的な蓄電機器は2次電池は高エネルギー密度型でサイクル1000回程度の蓄電機器として、またキャパシタは高パワー密度でサイクル10万回以上の蓄電機器としてそれぞれ異なった性能を有し、別種のエネルギー用途に用いられてきた。

本発明で開発するようなエネルギー密度とパワー密度の双方を有する蓄電機器はいまだ実現していない。

なおまた、本発明で用いる固体ヘテロポリ酸の構造自体は、例えばU. Lee, A. Kobayashi and Y. Sasaki, Acta Cryst., C40, 5 (1984)等で知られているところである。

【非特許文献1】

U. Lee, A. Kobayashi and Y. Sasaki, Acta Cryst., C40, 5 (1984)

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者は、上記の問題点を解決するために鋭意研究した結果、固体ヘテロポリ酸及び/またはそれらの集合体が凝固した固体ヘテロポリ酸粒子を電荷の蓄積・放出材として用いた新種の電極を見出し、これを用いた二次電池の開発を試みた。

また、本発明者はスーパーキャパシタに用いることができるメソポーラス構造を有する固体ヘテロポリ酸集合体電極活物質がブロックコポリマーや界面活性剤などの分子テンプレートをを用いて、自己組織的にナノサイズで周期的に配列する合成方法により得られることを見出し、固体ヘテロポリ酸がナノレベルで周期的に配列し、その集合体が高比表面積を有し、かつ3nm~20nmレベルのサイズの孔径を有する空隙が連結したメソポーラス構造を有する電極活物質の巨大表面積の電気化学反応に由来する擬似容量メカニズムを用いることにより高エネルギー密度と高パワー密度の双方を兼ね備えた二次電池を提供できる固体ヘテロポリ酸集合体電極の開発を試みた。

【0006】

【課題を解決する手段】

本発明は、貴金属及び/又は遷移金属からなる分子量800-10000のヘテロポリ酸の部分塩である固体ヘテロポリ酸及び/または当該固体ヘテロポリ酸の集合体が高パワー型の二次電池の電極材として有望であることを見出し、さらに、固体ヘテロポリ酸をブロックコポリマーや界面活性剤などの分子テンプレートを用いて、自己組織的にナノサイズで周期的に配列する方法を見つけたし、周期的に配列した固体ヘテロポリ酸からなる活物質内に3nm以上の孔径を有する空隙を含み、且つ比表面積が100m²/g以上あり、連結したメソポーラス構造を有する固体ヘテロポリ酸集合体粒子を電池活物質として電荷の蓄積・放出材として用いたことを特徴とする高パワー型の高性能二次電池を提供することができた。

すなわち、貴金属及び/又は遷移金属からなる分子量800-10000のヘテロポリ酸

10

20

30

40

50

の部分塩である固体ヘテロポリ酸及び／または当該固体ヘテロポリ酸の集合体が凝固した固体ヘテロポリ酸粒子からなる電極で構成された二次電池に関する。さらに、本発明で用いるヘテロポリは、酸貴金属がRu, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Auから選ばれる少なくとも1種であり、遷移金属がTi, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ta, W, から選ばれる少なくとも1種であることができる。

また、部分塩とは、アルカリ金属若しくはアルカリ土類との部分塩、有機アンモニウムイオンとの部分塩、又は一般カチオン（陽イオン）との塩形成により水に不溶化した部分塩である。

本発明を別の角度でみれば、固体ヘテロポリ酸及び／または当該固体ヘテロポリ酸の集合体が凝固した固体ヘテロポリ酸粒子において、当該粒子の物理的特長は、その内部に3 nm以上の孔径を有する空隙を含み、且つ比表面積が100 m²/g以上であることがわかっていてる。

【0007】

さらに、固体ヘテロポリ酸及び／または当該固体ヘテロポリ酸の集合体は、凝固した固体ヘテロポリ酸粒子において、当該粒子が3 nm ~ 20 nm 範囲で周期的に配列、結合した構造を有する粒子であることができる。

なおまた、固体ヘテロポリ酸及び／またはそれらの集合体が凝固した固体ヘテロポリ酸粒子において、当該粒子が3 nm ~ 20 nm 範囲で周期的に配列、結合した構造を有する粒子であって、且つ3 nm以上の孔径を有する空隙が周期的に連結し、またヘテロポリ酸がこれらの空隙を取り囲む構造を有することができる。

さらに、ヘテロポリ酸がケギン構造、アングダーソン構造、ドーソン構造のいずれか一つであることができる。

さらにまた、3 nm ~ 20 nm 範囲で周期的に配列、結合した構造を有する粒子は、固体ヘテロポリ酸と分子テンプレートとを溶液中にて混合し、分離、乾燥あるいは基板上にキャスト製膜した後、乾燥、焼成することにより形成することができる。

ここで、分子テンプレートとは、親水基のブロックコポリマーと疎水基のブロックコポリマーが共重合したものである。

本発明の二次電池においては、電解液イオンとしてプロトン、リチウムイオン、マグネシウムイオン、カリウムイオン、ナトリウムイオン、カルシウムイオン、バリウムイオン、イットリウムイオン、ランタンイオン、アンモニウムイオン、有機アンモニウムイオンから選ばれる1種若しくは2種以上を用いることができる。

本発明の二次電池における電極は、固体ヘテロポリ酸及び／または当該固体ヘテロポリ酸の集合体が凝固した固体ヘテロポリ酸粒子を分子テンプレートやバインダー等に混入し、スピンキャスト法などの薄膜作成法により導電性基板上、たとえば金や透明導電膜上に溶液の塗布および乾燥および焼結の過程を経て作成される。また基板を用いなくても同様にブロックコポリマーとヘテロポリ酸をビーカー中に水溶液に混合し作製されるゲルを乾燥、固化、焼成することにより得られる粒子を用いても良い。

さらにはこの粒子を炭素粒子やポリマーバインダーと混合させシート状あるいは板状電極体を作製し、これを電池正極として使用しても良い。

本発明の二次電池の電解液としては、通常リチウム2次電池の電解液として用いられるLiPF₆, LiClO₄, LiSCN, LiAlCl₄, LiBF₄, LiN(CF₃SO₂)₂, LiCF₃SO₃, LiAsF₆, LiSbF₆を用い、適当な負極を組み合わせて電極を構成する。また電解質として液体だけではなく、ポリマー電解質も使用することが出来る。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明において周期的に配列、結合した構造を有する粒子を作成するために用いられる分子テンプレートとしては、典型的にはエチレンオキシドとプロピレンオキシドのトライブロックコポリマー((EO)_n(PO)_m(EO)_n)、分子量は1000 ~ 1

10

20

30

40

50

0000程度のものが用いられる。エチレンオキサイドの分子量 n とプロピレンオキサイドの分子量 m は様々な量に変えることが出来る。これを水に溶かして水溶液とし、この中にヘテロポリ酸、たとえば12-タングストリン酸を混合する。ブロックコポリマーとヘテロポリ酸の混合比は様々な量に変えることが出来る。攪拌した後にブロックコポリマーとヘテロポリ酸が共存しているゾル溶液を所定量、金基板上にスピんキャストし、乾燥、固化したのち空气中で焼成し薄膜を作製する。

薄膜の構造はX線回折および透過型電子顕微鏡観察、赤外吸収、組成分析、BET比表面積測定により評価した。

また、薄膜の電気化学特性は3極セルを用いてリチウムに対する電気化学的酸化還元容量をサイクリックボルタモグラムの測定した。走引速度を変えることにより速い時間スケールでのキャパシタ応答を測定することが出来る。

【0009】

以下、本発明について、具体例を示すが、本発明は、これらの具体例になら拘束されるものではない。

実施例1

(スピんキャスト法により薄膜状に形成した電極のキャパシタ特性)

ブロックコポリマーとしてPluronic P123 ((EO)₂₀(PO)₂₀(EO)₂₀、BASF社製)を用いて、これを水溶液に用煮する。ヘテロポリ酸として12-タングストリン酸 ($H_2PW_{12}O_{40}/29H_2O$) をポリマー水溶液に溶かし、攪拌することによりブロックコポリマーとヘテロポリ酸が共存したゾル溶液を作製する。これを金基板上に回転数2000rpmにてスピんキャストし薄膜を作製した。膜は空气中で乾燥した後、100℃にて固化し、最終的には350℃にて焼成、固体薄膜を金基板上に作製した。膜の厚さは約0.1μmであり約1cm²の面積で製膜されており均一であった。

図2はスピんキャスト法にて作成されたヘテロポリ酸メソポーラス膜のキャスト直後、および350℃にて焼成した後のXRDパターンである。図中、BCはキャスト製膜直後の小角X線回折測定結果でありACは空气中350℃における焼成処理直後の測定結果である。キャスト直後には7°付近にナノ構造の存在を示すシャープな回折ピークが1本見える。焼成後のスペクトルにはややブロードで強度も小さい4本の回折ピークが観測される。この温度ではブロックコポリマーは焼き飛んでいるためヘテロポリ酸は約20Å程度の周期を有するメソ構造を取っていることがわかる。ブロックコポリマーを分子テンプレートとしてヘテロポリ酸が自己組織的に配列してナノ構造を作製したものと考えている。図3は薄膜試料を金基板から剥がして透過型電子顕微鏡で観察した結果である。立方体構造のヘテロポリ酸メソ構造が観測される。また高倍率下ではナノレベルの表面構造が観測され、ヘテロポリ酸がナノサイズのポアを形成しながら周期的に配列したメソポーラス物質を形成したことが判明した。

これらの物質の赤外吸収スペクトルを図4に示した。3つの赤外吸収スペクトルは下からヘテロポリ酸単独、キャスト直後のメソ構造ヘテロポリ酸、焼成後のメソポーラス構造ヘテロポリ酸のスペクトルである。350℃の焼成後でもヘテロポリ酸のケギン構造特有の吸収帯、すなわちW=O、O-W-Oの吸収帯が観測される。すなわち基本的なヘテロポリ酸のケギン構造を保ったままブロックコポリマーを分子テンプレートとしメソポーラス構造を作製したものと考えられる。

図5(1)-(4)はキャスト製膜したヘテロポリ酸メソポーラス構造薄膜のサイクリックボルタモグラムである。LiClO₄/PC電解液を用いて参照極、対極ともにリチウム金属を用いた。走引速度を(1) 0.5 mV/sec、(2) 5 mV/sec、(3) 50 mV/sec、(4) 500 mV/secと変化させキャスト膜の電気化学的応答を調べた。遅い走引速度の0.5 mV/secではヘテロポリ酸への電荷移動による酸化還元パターンがきれいに観測される。さらに走引速度を上げ、500 mV/secと初期走引速度の1000倍にした場合でもヘテロポリ酸への電荷移動による酸化還元パターンが観測でき、このような極めて速い充放電速度においても

10

20

30

40

50

酸化還元容量を発現していることが判明した。これはリチウム2次電池の充放電速度に換算すると約600C、すなわち高々6秒程度で電池活物質に充放電できる速度である。このような極めて速い充放電速度は通常の2次電池活物質では実現出来ず、物質表面の疑似容量メカニズムを用いたスーパーキャパシタ特有の性能である。本発明に於いてはヘテロポリ酸の表面の電気化学反応に伴う疑似容量を利用した蓄電・放電を行っており、メソポーラス構造ヘテロポリ酸粒子においては大きな表面積を有しているため大きな疑似容量が発現し粒子内のポア中での速いイオン拡散を利用することにより高速充放電が可能な電極が作製できた。

膜中のタングステン量を発光分析より定量評価し、サイクリックボルタモグラムで測定される容量を求め、活物質重量あたりの容量を計算した結果を図6に示した。遅い走引速度の0.5mV/secで測定した容量は約100mAh/gであるが速い走引速度の500mV/secで測定した容量は約40mAh/gであった。この速度(500mV/sec)での容量はリチウム2次電池と比べても大きく、また通常の電気二重層キャパシタと比べるとはるかに大きく、極めて速い充放電速度で作動できることから従来の2次電池では実現できないスーパーキャパシタとしての性能を有しているものと考えられる。図6にはヘテロポリ酸メソポーラス構造薄膜の充放電のサイクル特性を示した。100回までのサイクルで27%の容量劣化が観測された。サイクル特性のさらなる改善が課題である。

【0010】

実施例2

ブロックポリマーは実施例1と同様にPluronic P123 ((EO)₂₀(P)₇₀(EO)₂₀, BASF社製)を用い、ヘテロポリ酸として白金原子が1つアンダーソン型構造タングステンイソポリ酸骨格中のタングステン原子に置換してドーピングされた新種のヘテロポリ酸(以下Ptドーブヘテロポリ酸と称する)を用いた。このポリ酸の構造は[PtW₉O₃₄]⁸⁻である。メソ構造キャスト膜の作成方法は実施例1と同様に行った。

図7(1)および(2)はPtドーブヘテロポリ酸を用いてブロックポリマーP123を分子テンプレートに用いてスピンキャスト製膜したメソ構造ヘテロポリ酸薄膜の小角X線回折結果である。(1)は焼成前の小角X線回折結果であるがメソ構造特有の回折ピークが多数観測されナノメーターレベルの周期構造が薄膜中に形成していることが判明した。また、(2)は焼成後の小角X線回折結果であるがメソ構造特有の回折ピークは消滅していることが判る。

これらの薄膜のサイクリックボルタモグラムを測定した結果を図8に示す。2.7V付近にタングステンポリ酸特有の酸化還元ピークが観測され焼成して出来た薄膜サンプルの電気化学応答が測定出来た。容量は実施例1のようなポアを有しメソ構造がある材料とは異なり大きくはなかった。基板の金とあまり差がない容量のみが観測された。

図9にはサイクリックボルタモグラムにより測定された容量の走引速度依存性を示した。走引速度は0.5mV/sec ~ 500mV/secまで変化させキャスト膜の酸化還元容量を測定した。容量はおおよそ1mAh/g前後でありポアを有するメソポーラスヘテロポリ酸と比べて約1/100程度であった。走引速度を増大させるにつれ容量は低下した。

図10には100回までの充放電サイクルによる容量の変化を調べたものである。容量そのものは小さいながらサイクル特性は優れており100回までの充放電サイクルによる容量劣化はほとんど観測されなかった。

【0011】

【本発明の効果】

本発明の高性能2次電池は、自己組織的にナノサイズで周期的に配列し、ヘテロポリ酸からなる活物質内に3nm以上の孔径を有する空隙を含み、且つ比表面積が100m²/g以上あり、連結したメソ孔構造を有するヘテロポリ酸集合体粒子を電池活物質として電荷の蓄積・放出材として用いることにより通常のリチウム2次電池よりも100倍以上

10

20

30

40

50

充放電速度の大きい高パワーを生み出すことができた。

これらは電気自動車のエネルギー回生や携帯機器電源、ロボット電源や電力システムの瞬時電圧低下などの産業用途に使用できる。エネルギー密度とパワー密度の双方が要求される電力技術のすべてに応用できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】電池性能のラゴンプロット

【図 2】ヘテロポリ酸メソポーラス膜の XRD パターン

【図 3】ヘテロポリ酸メソポーラス膜の透過型電子顕微鏡で観察した結果

【図 4】ヘテロポリ酸メソポーラス膜の赤外吸収スペクトル

【図 5】ヘテロポリ酸メソポーラス膜のサイクリックボルタモグラム

【図 6】ヘテロポリ酸メソポーラス膜の充放電のサイクル特性

【図 7】メソ構造ヘテロポリ酸薄膜の小角 X 線回折結果

【図 8】サイクリックボルタモグラム

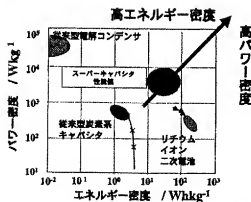
【図 9】容量の走引速度依存性

【図 10】100 回までの充放電サイクルによる容量の変化

10

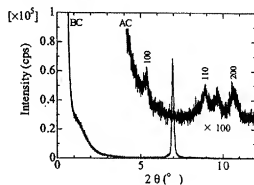
【図 1】

電池性能のラゴンプロット



【図 2】

ヘテロポリ酸メソポーラス膜の XRD パターン



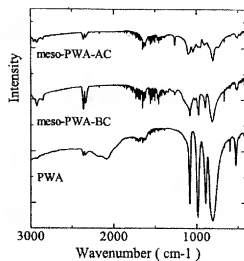
【 図 3 】

ヘテロポリ酸メソポラス膜の透過型電子顕微鏡で観察した結果



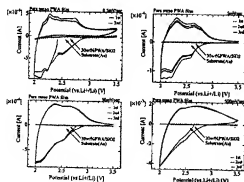
【 図 4 】

ヘテロポリ酸メソポラス膜の赤外線吸収スペクトル



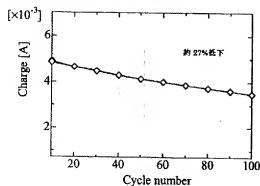
【 図 5 】

ヘテロポリ酸メソポラス膜のサイクリックボルタモグラム



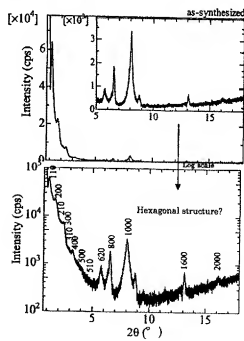
【 図 6 】

ヘテロポリ酸メソポラス膜の充電電のサイクル特性

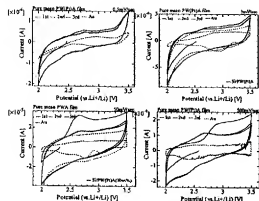


【 図 7 】

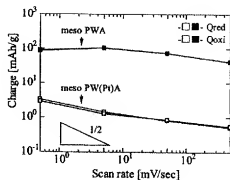
メソ構造ヘテロポリ酸薄膜の小角X線回折結果



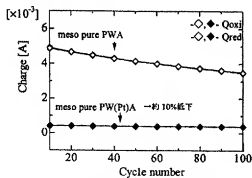
【 図 8 】
サイクリックボルタログラム



【 図 9 】
容量の走引速度依存性



【 図 10 】
100回までの充放電サイクルによる容量の変化



* PWA に比べ PW(Pt)A の方がサイクル特性がよかった。
(100 サイクル後の劣化度: PWA-27%, PW(Pt)A-10%)

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H050 AA08 BA15 CA07 CB12 DA13 EA23 FA17 GA02 GA10 HA00
HA03 HA06